Ueber

Derivate des Diamido-aethylens.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Roger Ratti

aus Meina (Italien)

MULHOUSE
Imprimerie J. Brinkmann
1924

Ueber

Derivate des Diamido-aethylens.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Roger Ratti

aus Meina (Italien)

MULHOUSE
Imprimerie J. Brinkmann
1924

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 26. Juni 1923.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *Buxtorf*,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

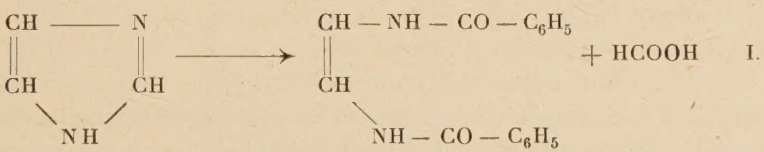
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0078

Ueber Derivate des Diamido-aethylens.

Das Ziel vorliegender Arbeit war die Darstellung eines Derivates des hypothetischen Diamidoacetylens. Nachdem bereits P. Ruggli [1]) versucht hatte, durch Abbau von Acetylendicarbonsäure resp. deren Bromadditionsprodukten dem Ziel näher zu kommen, lag es auf der Hand, von einem fertigen Derivate des selbst noch unbekannten Diamidoaethylens auszugehen und die Doppelbindung in eine dreifache zu verwandeln. Die einzige bisher bekannte Reaction, die zu solchen Diamidoaethylenderivaten führt, ist die Aufspaltung des Glyoxalins [2]) und gewisser Substitutionsprodukte desselben mit Benzoylchlorid und Natronlauge, welche zum Bis-[benzoylamino]-aethylen (I) resp. zu Derivaten desselben führt.



I.

Neuerdings sind auf analogem Wege das Bis-[Isovaleryl-amino]-aethylen und einige Derivate desselben durch Windaus [3]) dargestellt worden.

In Anbetracht der relativ umständlichen Darstellung des nicht substituierten Glyoxalins wäre es erwünscht gewesen, etwa von dem leicht zugänglichen Methylglyoxalin auszugehen; doch schliessen die daraus erhältlichen Diamidoaethylenderivate [4]) wegen ihrer Methylierung am Kohlenstoff von vorneherein die Einführung einer dreifachen Bindung aus.

---

[1]) *P. Ruggli:* Helv. **3**, 559 (1920).

[2]) *Bamberger* und *Berlé:* A. **273**, 342 (1893).

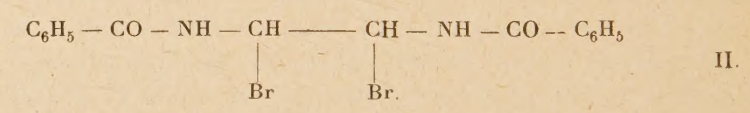
[3]) *Windaus, Dörries* und *Jensen;* B. **54**, 2745 (1921).

[4]) *Windaus, Knoop:* B. **38**, 1168 (1905),

Ein Versuch von Ruggli[1]), durch Aufspaltung des Tribromglyoxalins zu einem Dibromid zu gelangen, welches bei der Bromentziehung direkt das gewünschte Acetylenderivat liefern sollte, ergab keine Aufspaltung, sondern einfach Benzoylierung des Ringes.

Die folgenden Versuche wurden daher mit den beiden Isomeren des bereits von Bamberger und Berlé[2]) dargestellten Bis-[benzoylamino]-aethylens (I) ausgeführt, welche wohl mit Recht als cis- und trans-Form angesehen werden. Die bei 203° schmelzende, leicht lösliche Form wird mit α, die bei 280° schmelzende, schwerer lösliche mit β bezeichnet.

Der normale Weg zur Verwandlung einer Aethylen- in eine Acetylenbindung ist bekanntlich die Addition von Halogen und die Abspaltung von Halogenwasserstoff. Die Darstellung des Dibromids (II)



II.

stiess anfänglich auf grosse Schwierigkeiten, einerseits wegen der Schwerlöslichkeit der Ausgangsmaterialien in indifferenten Lösungsmitteln, anderseits wegen der grossen Empfindlichkeit des entstehenden Dibromids. Es zeigte sich nämlich, dass das Dibromid schon bei Zimmertemperatur mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln weitere Umsetzungsprodukte gibt. Da es in allen niedrig siedenden, indifferenten Lösungsmitteln praktisch nicht löslich ist und höher siedende, wie z. B. Tetrachloräthan, infolge der bei 150° beginnenden Zersetzung nicht in Betracht kamen, konnte es nicht umkrystallisiert werden.

In reiner Form konnte es schliesslich durch Einwirkung der berechneten Brommenge auf eine Lösung der α-Form in viel alkoholfreiem Chloroform bei Zimmertemperatur und im Sonnenlicht erhalten werden. Auch die völlige Befreiung der ausgefallenen Substanz von anhaftendem Chloroform bereitete infolge ihres hohen Zerteilungsgrades Schwierigkeiten.

---

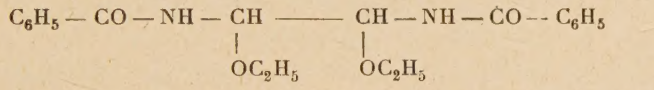
[1]) l. c. 564. Die Nichtaufspaltung des Tribromglyoxalins bildet keine Ausnahme. Vergleiche die Litteraturzusammenstellung bei Windaus B. **54**, 2745 (1921).

[2]) l. c. 352-359.

Für präparative Zwecke war diese Methode nicht erforderlich und übrigens für die in grösserer Menge zur Verfügung stehende β-Form wegen ihrer Schwerlöslichkeit auch nicht ausführbar. Es genügte indes die α- oder β-Form, oder ein Gemisch beider, aufs feinste pulverisiert in Tetrachloraethan zu suspendieren und bei Sonnenlicht mit der berechneten Menge Brom zu behandeln, wobei diese ebenfalls rasch aufgenommen wurde. Merkwürdigerweise erwies sich Chloroform in diesem Falle als weniger günstig.

Zu Anfang der Arbeit wurde auch ein Teil des Materials durch Eintragen in flüssiges Brom und Abdunsten des Ueberschusses gewonnen. Doch kamen diese letzteren Präparate nur für die einfach verlaufende Umsetzung mit Alkoholen in Betracht.

Während nun das Bis-[isovalerylmino]-aethylen-dibromid ein recht beständiger Körper ist, des sich nach Windaus [1]) aus heissem Alkohol umkrystallisieren lässt, erwies sich mein Dibromid der entsprechenden Dibenzoylverbindung als aussergewöhnlich reaktionsfähig [2]). So reagierte es mit Aethylalkohol [3]) bereits in der Kälte, indem beide Bromatome durch Aethoxyl ersetzt wurden. Die entstehende Verbindung,



III.

der Diaethylaether des Bis-[benzoylamino]-glykols (III), tritt in zwei Formen vom Schmelzpunkt 190° resp. 219° auf, die nach ihrer analytisch gleichen Zusammensetzung als Isomere — und zwar Stereoisomere — betrachtet werden müssen. Demnach ist wahrscheinlich schon das Dibromid ein Gemisch zweier Stereoisomerer, die sich zu einander verhalten wie

---

[1]) *Windaus:* B. **54**. 2748 (1921).

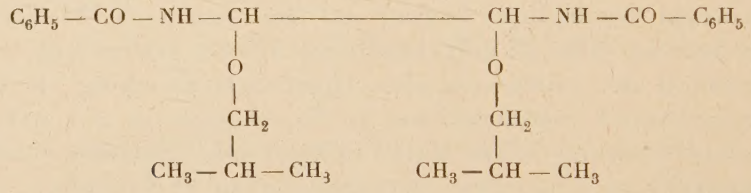
[2]) Das analoge Dibromid der Methylverbindung

scheint von Windaus und Knoop, B. **38**. 1168 (1905), erhalten worden zu sein.

[3]) Eine Zusammenstellung von Fällen, in denen an Kohlenstoff gebundenes Halogen leicht durch Einwirkung von Alkoholen gegen die Alkoxylgruppe austauschbar ist, findet sich in: *Weyl:* Methoden der organischen Chemie, Bd. **2**, p. 610 (1911). Doch besteht zwischen den dort citierten Fällen und dem hier erwähnten keine Beziehung.

Dibrombernsteinsäure zu Isodibrombernsteinsäure; wegen der oben erwähnten Eigenschaften des Dibromids konnten sie aber nicht getrennt werden. Es wurde auch festgestellt, dass das durch Eintragen von reiner α-Form oder reiner β-Form des Aethylenkörpers in Brom erhaltene Dibromid stets beide Formen des Aethoxykörpers gibt, sodass man wenigstens bei der genannten Bromierungsart sowohl auf cis- als auch auf trans-Anlagerung schliessen darf.

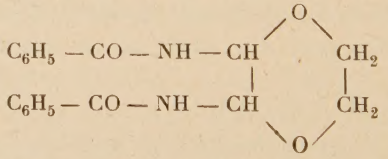
Um zu beweisen, dass tatsächlich der Alkoholrest hier eingetreten ist, wurde das Dibromid zunächst mit Methylalkohol behandelt. Die hierbei auftretenden Körper waren verschieden von den Aethoxykörpern, liessen sich aber nicht rationell trennen. Aus analytischen Gründen wurde daher das Dibromid noch mit Isobutylalkohol umgesetzt. Hier konnte die entstehende Verbindung



IV.

nämlich der Diisobutylaether des Bis-[benzoylamino]-glykols (IV) nur in einer Form rein isoliert werden. Doch ist in der Mutterlauge noch ein anderer niedriger und unscharf schmelzender Körper, vielleicht das zu erwartende Isomere vorhanden.

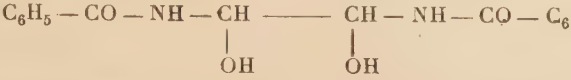
Als α, β-Dibromverbindung vermag das Dibromid besonders glatt mit *Glykol* zu reagieren unter Bildung eines ringförmigen Aethylenaethers (V).



V.

Dieser kann auch als Derivat des Dioxans bezeichnet werden. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden die Benzoylgruppen als Benzoesäure abgespalten; der Rest enthielt zwar noch organische Substanz, doch konnte als stickstoffhaltige Verbindung schliesslich nur Ammoniumchlorid gefunden werden, was auf völlige Spaltung der Verbindung schliessen lässt.

Versetzt man das Dibromid mit wasserhaltigem Aceton[1]), so reagiert es ebenfalls in der Kälte mit dem Wasser, indem die beiden Bromatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Der entstehende Körper ist das Bis-[benzoylamino]-Glykol (VI),



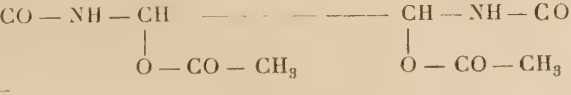
VI.

der Grundkörper der vorher beschriebenen Alkylaether. Das Aceton spielt bei dieser Reaktion offenbar nur die Rolle eines Benetzungsmittels; denn man erhält die gleiche Verbindung, wenn auch ungünstiger, durch Kochen des Dibromids mit Wasser; in letzterem Falle bewirkt die frei werdende Bromwasserstoffsäure allerdings eine teilweise hydrolytische Spaltung, bei welcher Benzoesäure und eine Spur eines öligen Körpers gefunden wurden. Auch beim Eintragen der Dihydroxylverbindung in konzentrierte Schwefelsäure findet allmählich Verseifung unter Abspaltung von Benzoesäure statt.

Ueber das Schicksal der Mittelgruppen des Moleküls bei diesen Reaktionen lässt sich bis jetzt nichts aussagen, da der nach Abspaltung der schweren Benzoylgruppen verbleibende Rest gewichtsmässig so minim ist, dass er — zumal in öligem Zustande — zur Untersuchung nicht ausreichte.

Die Dihydroxylverbindung ist in kaltem, wässerigem Alkali nicht löslich, wohl aber in kaltem, methylalkoholischem Kali. Wenige Minuten später ist sie aber bereits durch Säure nicht mehr fällbar und erst beim Eindunsten erhält man einen neuen bei 126° schmelzenden Körper, welcher von Benzoesäure verschieden ist. Dieselbe Substanz wurde auch in den alkoholischen Mutterlaugen gefunden, welche beim Umkrystallisieren des rohen Dihydroxylkörpers gewonnen wurden. Ob sie hier ein Nebenprodukt oder ein Umwandlungsprodukt des Dihydroxylkörpers ist, muss noch entschieden werden.

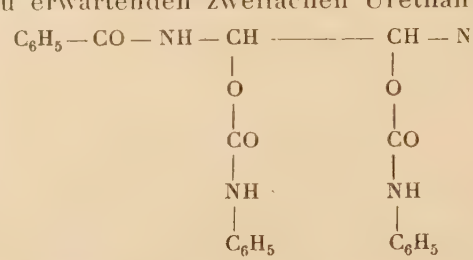
Zur näheren Charakterisierung der Hydroxylgruppen des Bis-[benzoylamino]-Glykols (VI) wurde durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure das entsprechende Glykoldiacetat (VII)



VII.

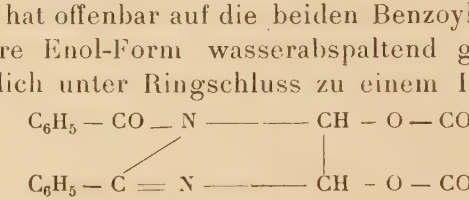
[1]) Vergl. z. B.: *Hoerning*: B. **38**, 3464, 3469 (1905).

gewonnen. Analog reagierte das Glykol beim Erhitzen mit Phenylisocyanat mit zwei Molekülen dieses Reagens; doch entspricht die Formel der entstehenden Verbindung nicht dem zu erwartenden zweifachen Urethan (VIII) der Formel:



VIII.

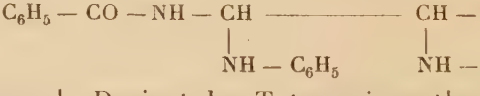
sondern enthält ein Molekül Wasser weniger. Das Phenylisocyanat hat offenbar auf die beiden Benzoylaminogruppen resp. auf ihre Enol-Form wasserabspaltend gewirkt, sehr wahrscheinlich unter Ringschluss zu einem Imidazolin (IX).



IX.

Alle andern Formulierungen würden zu unwahrscheinlichen Siebenringen führen.

Von den Umsetzungsreaktionen des Bis-[benzoylamino]-aethylendibromids sei endlich noch diejenige mit Anilin angeführt, welche so heftig verläuft, dass man sogar in der Kälte ein Verdünnungsmittel anwenden muss. Sie führt unter Ersatz der beiden Bromatome durch den Anilidorest zum Bis-[benzoylamino]-α, β-Dianilidoaethan (X),



X.

welches als Derivat des Tetraaminoaethans einige Beachtung verdient, da Verbindungen dieses Typus wohl noch nicht bekannt sein dürften.

Die leichte Austauschbarkeit der Bromatome in den hier beschriebenen Fällen scheint auf den Einfluss der benachbarten Benzoylaminogruppe zurückzuführen zu sein. Denn einerseits ist, wie schon oben erwähnt, das analoge Dibromadditionsprodukt des Bis-[isovalerylamino]-aethylens aus Alkohol umkrystallisierbar, andererseits ist auch das Dibromadditionsprodukt des Dibenzoylaethylens [1]) gegen Alkohol

[1]) *Paal* und *Schultz*: B. **33**, 3799 (1900).

beständig. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, dass das β-Bromaethyl-benzamid [1]) der Formel

$$C_6H_5 - CO - NH - CH_2 - CH_2 - Br.$$

sich mit Anilin erst beim einstündigen Erwärmen auf dem Wasserbade umsetzt.

Behandlung des Bis-[benzoylamino]-aethylendibromids (II) mit Basen.

Für den Zweck der vorliegenden Arbeit war die Einwirkung von Basen auf das Bis-[benzoylamino]-aethylendibromid natürlich von besonderem Interesse. Bei einem Vorversuch wurde die Substanz mit überschüssiger, zwanzigprozentiger Natronlauge in der Kälte verrieben, wobei ein Teil in Lösung ging, welcher nach Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren in prächtigen filzigen Nadeln erhalten wurde vom Schmelzpunkt 120°. Der neue Körper war von Benzoesäure verschieden und stark halogenhaltig. Seine Analyse weist auf die merkwürdige Bruttoformel $C_{11}H_9N_2Br_5$ hin. Da bei dieser Reaktion das verwendete Dibromid noch mit anhaftendem Brom verunreinigt war, ist eine Hypobromidwirkung nicht ausgeschlossen. Der Versuch wurde nicht wiederholt, da inzwischen die Einwirkung von Pyridin zu dem gewünschten Resultate geführt hatte.

Im allgemeinen findet bei der Einwirkung von Pyridin auf α, β-Dibromide der Aethanreihe in der Wärme die Abspaltung von *einem* Molekül Bromwasserstoff statt. Als störende Nebenreaktion, in gewissen Fällen aber als Hauptreaktion, tritt elementares Brom [2]) als solches aus, und man erhält das Aethylenderivat zurück. Soviel ich aus der Litteratur ersehen konnte, dürfte nur in einem einzigen Falle die Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff unter Bildung einer dreifachen Bindung beobachtet worden sein. Dubreuil [3]) erhielt durch Einwirkung von Pyridin oder Chinolin auf

---

[1]) *Gabriel* und *Stelzner;* B. **28**, 2934 (1895).

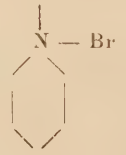
[2]) *Pfeiffer:* B. **45**, 1810 (1912).

[3]) C. r. **137**, 1063 (1903); **139**, 870 (1914).

In C. r. **137** wurde auch das Verhalten von Monobrombernsteinsäure gegen Pyridin untersucht; doch scheinen die diesbezüglichen Angaben Dubreuil's nach O. Lutz B. **43**, 2636 (1910) revisionsbedürftig zu sein.

Dibrombernsteinsäure in wässeriger Lösung das Monopyridin- resp. Monochinolinsalz der Acetylendicarbonsäure; aus Dibrombernsteinsäureaethylester erhielt er mit überschüssigem Pyridin neben Brommaleinsäureester wenig Acetylendicarbonsäureester. Dagegen wurden von Pfeiffer [1]) beim Erwärmen von Dibrombernsteinsäure mit unverdünntem Pyridin auf 70° das Acrylsäure-α-pyridinium-bromid sowie das Maleinsäurepyridiniumbetain isoliert. Aus diesen und anderen Beobachtungen geht hervor, dass solche Reaktionen von Dibromiden mit Pyridin recht verschieden verlaufen können.

Beim Dibromadditionsprodukt des Bis-[benzoylamino]-aethylens wurde nun folgendes beobachtet. Uebergiesst man das reine, aus Chloroform gebildete Produkt mit überschüssigem Pyridin, so findet eine deutliche Reaktion unter Selbsterwärmung statt. Giesst man den gelösten Teil rasch ab, so krystallisiert aus dem Pyridin ein weisser Körper aus, welcher sich nach Waschen mit Aether als ein wasserlösliches Additionsprodukt mit drei Mol. Pyridin erwies. In Anlehnung an die bei ähnlichen Verbindungen gebräuchliche Formulierung, darf man den entstandenen Körper wohl als Pyridiniumverbindung mit der Gruppe — CH — auffassen.

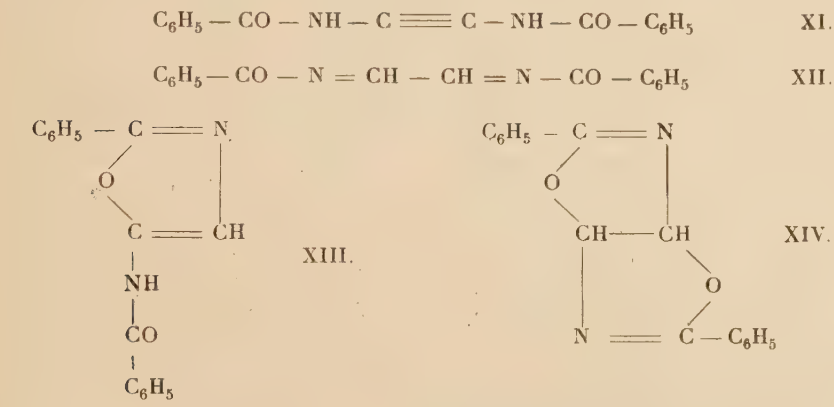


Bringt man jedoch das Dibromid mit viel überschüssigem Pyridin zum Kochen, so entsteht eine braun gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser ein in prachtvollen Nadeln krystallisierender, bromfreier Körper ausscheidet. Die Ausbeute beträgt allerdings höchstens 35 % der Theorie und konnte durch Variation des Verfahrens nicht gesteigert werden. Nach der Analyse hat er die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_2N_2$. Die eventuell zu befürchtende Abspaltung von elementarem Brom, die analytisch übrigens kaum nachzuweisen wäre, ist hier bestimmt nicht eingetreten, da der neue Körper durchaus verschieden von der α- und β-Form des Bis-[benzoylamino]-aethylens ist. Es handelt sich um einen einheitlichen, scharf und ohne Zersetzung bei 184° schmel-

[1]) *Pfeiffer:* B. **43**, 2926 (1910).

zenden Körper, welcher mit der α-Form des Aethylenkörpers vom Schmelzpunkt 203° eine starke Schmelzpunktsdepression gibt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse und das ganze weiterhin zu beschreibende chemische Verhalten sind verschieden.

Für die Konstitution kommen mit Rücksicht auf die verschiedenen Möglichkeiten der Bromwasserstoffabspaltung vier verschiedene Formeln in Betracht:



$C_6H_5 - CO - NH - C \equiv C - NH - CO - C_6H_5$ XI.

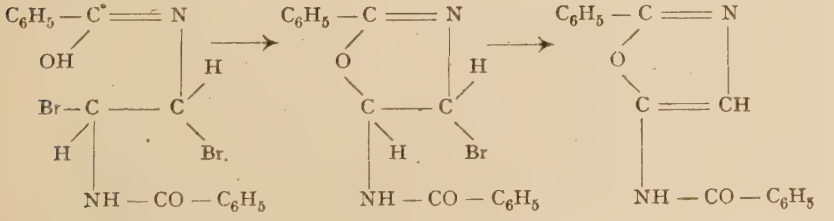
$C_6H_5 - CO - N = CH - CH = N - CO - C_6H_5$ XII.

XIII. XIV.

1. Die Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff kann zu einem Körper der Formel XI führen, nämlich zum Bis-[benzoylamino]-acetylen.

2. Das Brom kann sich jeweils mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Iminogruppe abgespalten haben unter Bildung einer Schiff'schen Base der Formel XII, des Dibenzimids des Glyoxals.

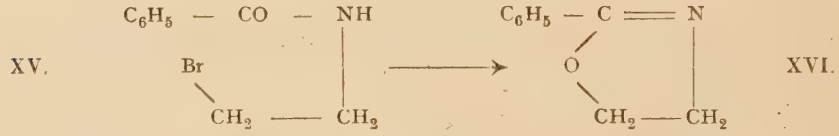
3. Man kann die Enolisierung einer Benzoylaminogruppe und Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff unter Ringschluss annehmen, worauf durch Abspaltung eines zweiten Moleküles Bromwasserstoff an benachbarten Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung entsteht im Sinne der folgenden Reaktionen:



(Die Reihenfolge kann natürlich auch verschieden sein.) Der entstandene Körper wäre als 2-Phenyl, 5-Benzoylamino-Oxazol zu bezeichnen.

4. Es kann, analog wie bei Reaktion 3, eine Enolisierung *beider* Benzoylaminogruppen eintreten mit darauffolgender Abspaltung beider Bromatome mit den Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen. In diesem letzteren Falle wäre ein bicyklisches Ringsystem der Formel XIV zu erwarten, das den Sättigungsgrad eines Dihydrooxazols aufweisen sollte.

Die Reaktionen 3 und 4 ständen in Parallele mit der Umwandlung des β-Bromaethyl-benzamids (XV) in 2-Phenyl-Oxazolin [1]) (XVI).



Die letztgenannte Umwandlung erfolgt nach Gabriel bereits, wenn man das β-Bromaethyl-benzamid in kochendem Wasser löst und die entstandene Base (XVI) sofort mit einem Mol Alkali aus ihrem Bromhydrat in Freiheit setzt.

Auf welche dieser vier Formeln weisen nun die Eigenschaften der neuen Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 184° hin?

a) *Ungesättigter Charakter:* Die Verbindung ist gegen Baeyer's Reagens, Permanganat und Soda, ungesättigt und zwar bei genauem Vergleich stärker ungesättigt als der Aethylenkörper. Dies passt zur Acetylenformel (XI). Bei einer quantitativen Titration wurden prò Molekül 184° Körper zwei Atome Sauerstoff verbraucht. Als krystallisiertes Oxydationsprodukt wurde nur Benzoesäure erhalten.

Zu Formel XII ist zu bemerken, dass, wie ich mich selbst überzeugte, Benzalanilin gegen Permanganat und Soda beständig ist und dass daher auch ein Körper der Formel XII mit grosser Wahrscheinlichkeit ebenfalls beständig sein sollte. Ueber das Verhalten von Oxazolen (XIII und XIV) gegen alkalisches Permanganat scheint nichts bekannt zu sein.

---

[1]) *Gabriel* und *Heymann;* B. **23**, 2493 (1890).

Der 184° Körper addiert in Chloroform in der Kälte zwei Atome Brom; doch konnte nur ein öliges, unreines Reaktionsprodukt erhalten werden, das sich mit Alkohol umzusetzen scheint.

b) Durch Natrium in siedendem Alkohol wird die Verbindung nicht hydriert, während z. B., 2,5-Diphenyloxazol [1]) und 2-Methyl-4-Phenyl-oxazol [2]) hydriert und aufgespalten werden. Die katalytische Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff wurde nicht versucht, da schon Windaus [3]) bei dem Aethylenkörper ungünstige Erfahrungen gemacht hatte, indem der Benzolkern mit angegriffen wurde.

c) Diazomethan wird in der Kälte nicht addiert, was Bedenken gegen die Acetylenformel (XI) hervorrufen könnte; doch reagieren bekanntermassen die Acetylenkörper sehr ungleich und zum Teil schwierig mit Diazoverbindungen. Diese Versuche werden daher mit Diazoessigester in der Wärme fortgesetzt werden müssen.

Die beiden folgenden Reaktionen d) und e) dürften für die Acetylenformel (XI) *beweisend sein.*

d) Bekanntlich vermögen Acetylene unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure an die dreifache Bindung Wasser anzulagern, indem die Gruppe $-CO-CH_2-$ resp. ihre Enolform entsteht. In der Tat verläuft diese Reaktion im vorliegenden Falle recht glatt. Löst man den 184° Körper in kalter, konzentrierter Schwefelsäure und fällt nach zwei bis drei Tagen mit Wasser wieder aus, so erhält man den hydratisierten Körper der Formel XVII:

$$C_6H_5-CO-NH-CH_2-CO-NH \quad CO-C_6H_5 \qquad \text{XVII.}$$

das Hippurylbenzamid. Die Konstitution dieses Körpers steht einwandfrei fest, da er nach genauem Vergleich identisch befunden wurde mit einem Produkt, welches nach Titherley [4]) durch Claissen'sche Kondensation von Benzamid-Natrium mit Hippursäureaethylester erhalten wird:

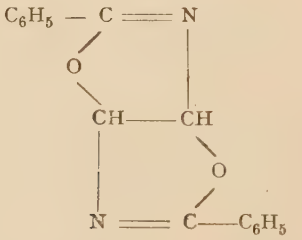
$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 + NaNH\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

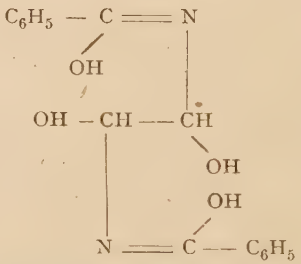
[1]) *E. Fischer:* B. **29**, 210 (1896).
[2]) *M. Lewy;* B. **21**, 926 (1888).
[3]) B. **54**, 2747 (1921).
[4]) Soc. **81**, 1532 (1902).

Als Nebenkörper wurden die Produkte einer Verseifung des Hippurylbenzamids gefasst, nämlich Hippursäure, Benzoesäure und Ammoniak.

Beim kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure [1]) scheint ebenfalls zunächst Hydratisierung einzutreten, doch konnten hier nur die Spaltungsprodukte Hippursäure, Benzoesäure und Ammoniak gefasst werden.

Im Allgemeinen pflegt man diese Hydratation unter Bildung der Gruppe — CH_2 — CO — als beweisend für das Vorhandensein einer dreifachen Bindung anzusehen. Jedenfalls wird hierdurch bereits die Formel XII einer Schiff'schen Base endgültig ausgeschlossen, da sie keine Hippursäure geben könnte, sondern eher Glyoxal resp. seine Umwandlungsprodukte zu erwarten wären. Das bicyklische System nach Formel XIV ist nun ebenfalls ausgeschlossen. Zwar könnte man eine hydrolytische Aufspaltung an den Ring-Sauerstoffatomen annehmen; doch müsste diese Spaltung, wenigstens zunächst, zu einem Bis-[benzoylamino]-glykol (XVIII) führen, welches erst durch Wasserabspaltung in den oben angeführten « Hydratkörper », Hippurylbenzamid (XVII) (resp. seine Enolform), übergehen könnte.





XVIII.

Dieses Bis-[benzoylamino]-glykol ist nun, wie oben bereits erwähnt (vergl. VI), auf anderem Wege durch Umsatz von Bis-[benzoylamino]-aethylendibromid mit Wasser bereits erhalten worden. Es gibt aber beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure kein Hippurylbenzamid und keine Hippursäure, sondern es konnte nur Benzoesäure gefasst werden.

---

[1]) *Windaus* erhielt durch Verseifung des Aethylenkörpers mit verdünnter alkoholischer Salzsäure Benzoesäure und Aminoacetaldehyd. B. **54**, 2747 (1921).

Die einfache Oxazolformel XIII wäre zur Not mit der Hydratisierung zu Hippurylbenzamid vereinbar. Doch ist das ähnlich gebaute 2,5-Diphenyloxazol[1]) gegen konzentrierte Salzsäure selbst bei 150° beständig. Immerhin könnte man einwenden, dass durch die Einführung der Benzoylaminogruppe die Stabilität[2]) des Ringsystems geändert würde.

e) Der 184° Körper hat den Charakter einer schwachen Säure, indem er sich in wässeriger Natronlauge löst und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Auch diese Tatsache ist unvereinbar mit Formel XII; ebenso mit Formel XIII und XIV, da die Oxazole vielmehr als schwache Basen bekannt sind. Bei Formel XIV wäre man direkt gezwungen, eine Tautomerie zwischen einer offenen Hydratformel und der Ringformel anzunehmen. Da aber die hier dann in Betracht kommende offene Verbindung (Formel XVIII resp. VI oben) in wässerigen Alkalien nicht löslich ist, kommt sie hier sicher nicht in Betracht.

Bei Formel XIII wären zwei Möglichkeiten vorhanden: erstens könnte eine Enolisierung der Benzoylaminogruppe Alkalilöslichkeit bewirken. Doch erscheint dies in Anbetracht der Unlöslichkeit des einfachen Benzamids in wässerigem Alkali unwahrscheinlich; auch wird der als basisch bekannte Oxazolring keine sauren Eigenschaften hervorrufen. Zweitens wäre dann noch eine Aufspaltung des Ringes am Sauerstoff unter Wasseraufnahme möglich, welche zum Hippurylbenzamid (XVII) führen sollte. Dieses ist zwar alkalilöslich, wird aber beim Ansäuern wieder als Hippurylbenzamid zurückerhalten, während in meinem Falle aus der alkalischen Lösung stets der 184° Körper und kein Hydrat zurückerhalten wurde.

Auf die Acetylenformel XI passt nun die Alkalilöslichkeit vorzüglich. Es liegt der acidificierende Einfluss der dreifachen Bindung vor, welcher in Kombination mit der ebenfalls acidificierenden Benzoylgruppe der Iminogruppe sauren Charakter verleiht. In diesem Falle müssen aber bereits beim Aethylenkörper wenigstens minimal saure Eigenschaften vorhanden sein. Dieser löst sich zwar in konzentrierter Salz-

---

[1]) *E. Fischer:* B. **29**, 208 (1896).

[2]) z. B. 1. 2. 3. Triazol und Aminotriazol. *Dimroth:* A. **364**, 217 (1909).

säure und zeigt also hier noch schwach basische Eigenschaften; andererseits löst er sich auch in methylalkoholischem Kali [1]), während er in Methylalkohol schwer löslich ist.

Es wurde nun versucht, definierte Salze zu isolieren. Eine krystallisierte Verbindung wurde durch Einwirkung von Silbernitrat in konzentrierter, wasserhaltiger Acetonlösung erhalten. Doch war dies kein einfaches Salz, sondern eine Doppelverbindung von einem Molekül Silbernitrat mit zwei Molekülen 184° Körper. Ein Kalium-Salz liess sich unter bestimmten Bedingungen aus der Lösung in alkoholischem Kali mit Aether ausfällen; doch war es amorph und sein Kaliumgehalt lag zwischen dem eines Mono- und Di-Kaliumsalzes. Selbstverständlich wurde durch einen Kontrollversuch festgestellt, dass unter analogen Bedingungen aus dem alkoholischen Kali mit Aether keine Fällung entsteht.

Beim Behandeln der Substanz mit Piperidin ging sie glatt in Lösung; beim Verdunsten des Ueberschusses im Schwefelsäureexsikator wurden zwei Moleküle Piperidin zurückgehalten; doch blieb die Substanz ölig. Beim Ansäuern wurde der 184° Körper zurückerhalten.

Ein Triaethylamin- oder Ammoniumsalz konnte nicht erhalten werden.

f) Ein Versuch, den 184° Körper mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung zu methylieren, verlief negativ. Wie aus der Litteratur [2] ersichtlich ist, werden substituierte Benzamide nicht glatt methyliert.

Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr entsteht ein Additionsprodukt mit einem Mol. Jodmethyl.

g) Verseifungsversuche: Wie oben erwähnt, bewirkt Salzsäure unter Hydratisierung eine leichte Spaltung zu Hippursäure, Benzoesäure und Ammoniak.

Gegen Kochen mit alkoholischem oder wässerigem Kali ist der 184° Körper dagegen bemerkenswert beständig. Es wurde nur ein minimer Teil verseift, was durch Titration des übergehenden Ammoniaks (resp. eines andern flüchtigen Amins?) nachgewiesen wurde. Die Hauptmenge des 184°

---

[1]) Vergl. *Bamberger, Berlé*: A. **273**, 358 (1893).

[2]) *Bühner*: A. **333**. 289 (1904).

Körpers wurde unverändert zurückerhalten. Diese Beständigkeit gegen Alkali erschien zunächst befremdlich, stimmt aber durchaus überein mit der von Bamberger und Berlé[1]) beobachteten Beständigkeit des Aethylenkörpers gegen Alkali.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bis jetzt keine Reaktion gegen die Acetylenformel XI spricht; dass dagegen die meisten Reaktionen, insbesondere die Hydratisierung und das Verhalten gegen Alkali nur mit der Acetylenformel zwanglos vereinbar sind. Der 184° Körper darf daher mit Wahrscheinlichkeit als Bis-[benzoylamino]-acetylen bezeichnet werden. Während Formel XII und XIV mit Sicherheit ausscheiden, wäre ein noch sicherer Ausschluss von Formel XIII erwünscht, dem aber bisher die zeitraubende Darstellung des Materials im Wege stand.

---

[1]) A. **273**, 358 (1893).

Experimenteller Teil.

I. Bis-[benzoylamino]-aethylen.

$$C_6H_5 - CO - NH - CH \equiv CH - NH - CO - C_6H_5.$$

Das Bis-[benzoylamino]-aethylen wird durch Aufspalten von Glyoxalin mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten. In der Litteratur[1]) finden sich nirgends genaue Angaben über die anzuwendenden Mengenverhältnisse. Bamberger und Berlé empfehlen nicht mehr als 5 gr Glyoxalin auf einmal zu verarbeiten.

Man löst 5 gr Glyoxalin in 140 ccm Wasser und gibt 60 ccm 30prozentige Natronlauge hinzu. Unter guter Kühlung versetzt man in kleinen Portionen mit 50 gr Benzoylchlorid. Nach jedem Zusatz schüttelt man kräftig um, bis das Chlorid verbraucht ist und kühlt wieder ab. Das ausgeschiedene Produkt wird nach Stehen über Nacht scharf abgesaugt, gepresst und mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Da es noch stark nach Benzoylchlorid riecht, zerteilt man es in Alkohol und lässt einige Stunden stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt ist schon ziemlich rein. Zum Umkrystallisieren übergiesst man es mit 300 ccm heissem Alkohol, kocht auf und filtriert. Nach längerem Stehen krystallisiert die α-Form in schönen, glänzenden Plättchen vom Schmelzpunkt: 202°—203° aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhält man durch Einengen noch weiteres Material. Man erhält etwa 17 gr umkrystallisierte Substanz. (Theorie 19,5.)

---

[1]) Vergl. Theoretischer Teil.

Es ist mir nun öfters vorgekommen, dass beim Kochen der alkoholischen Lösung des Rohproduktes die Ausscheidung eines weissen voluminösen Nadelfilzes einsetzte. Der so erhaltene Körper war in Alkohol nur wenig löslich und schmolz bei 280°—290° unter Zusetzung. Es ist dies die schon von Bamberger und Berlé beschriebene β-Form des Bis-[benzoylamino]-aethylens. Nach diesen Autoren findet die Umwandlung der α- in die β-Form in erheblichem Masse nur beim Kochen in Eisessig statt. Ich erhielt aber fast regelmässig beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge des Rohproduktes als zweite Fraktion ein Gemisch von α- und β-Form. Auch beim Umkrystallisieren des Rohproduktes, wo also nicht lange gekocht wird, habe ich diese Umwandlung einige Male beobachtet. Unter diesen Umständen trat sie besonders gern ein, wenn das Produkt nicht vorher sorgfältig gereinigt war. Es scheinen geringe anhaftende Verunreinigungen die Umlagerung zu bewirken. Jedenfalls wurde sie bei schon einmal umkrystallisiertem Material nie beobachtet.

Es sei hier noch erwähnt, dass nach Heller[1]) auch die α-Form in Nädelchen aus Alkohol erhalten werden kann. Sie zeigt dann nach Heller den richtigen Schmelzpunkt 202°-203°, während mein Produkt immer höher, bei 280°, schmolz.

Das Bis-[benzoylamino]-aethylen ist in *alkoholischem Alkali* löslich[2]); 0,3 gr. α-Form wurden in 6 ccm Methylalkohol suspendiert und 2 ccm methylalkoholisches Kali, cirka 5 n. hinzugefügt. Schon in der Kälte ging alles in Lösung bis auf eine leichte Trübung, die sich aber bei ganz gelindem Anwärmen ebenfalls löste. Die Lösung war intensiv gelb gefärbt. Durch viel Wasser wurde die α-Form wieder ausgefällt. Zum Vergleich wurde die gleiche Menge α-Form mit 8 ccm Methylalkohol erwärmt; sogar beim Sieden löste sich nur ein Teil.

Die β-Form ist bedeutend schwerer löslich; sie löste sich nur in konzentriertem 5 n. methylalkoholischen Kali glatt auf.

---

[1]) *Heller:* B. **37**, 3115 (1904).

[2]) Vergl. *Bamberger* und *Berlé:* A. **273**, 358 (1893).

II. Dibromid des Bis-[benzoylamino]-aethylens.

$$C_6H_5 - CO - NH - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - NH - CO - C_6H_5.$$

a) *Bromierung in Chloroform.*

1,3 gr. ($= \frac{1}{200}$ Mol) Bis-[benzoylamino]-aethylen werden fein pulverisiert und durch Kochen am Rückflusskühler gelöst in 180 ccm alkoholfreiem Chloroform. Man lässt die Lösung auf 18° abkühlen und gibt dann bei gutem Licht 0,8 gr ($\frac{1}{100}$ Mol) Brom, das man in wenig Chloroform gelöst hat, hinzu. Unter momentaner Entfärbung fällt ein weisser, gelatinöser Niederschlag aus; die Temperatur steigt nur wenig. Man lässt einige Stunden stehen, wobei sich der äusserst feine Niederschlag nur wenig setzt, und filtriert dann auf einem dichten Filter an der Pumpe ab. Man wäscht zunächst mit Chloroform und dann mit wasserfreiem Aether gut aus und saugt möglichst trocken. Infolge seiner feinen Zerteilung hält der Niederschlag die Lösungsmittel hartnäckig zurück; er wird deshalb noch auf einen sauberen Tonteller gebracht, zerrieben und im Vakuumexsikator über Chlorcalcium und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 1,9 gr (Theorie 2,1).

Geruchloses, schwach gelbliches Pulver. Der Körper lässt sich nicht umkrystallisieren. Schmelzpunkt: bei 148° Sinterung unter langsam fortschreitender Dunkelfärbung; bei 177° Zersetzung. Beim Aufbewahren erfolgt langsam Braunfärbung.

Die Analyse ergab:

0,2043 gr Substanz : 0,1808 g AgBr
0,1682 „ „ : 0,1494 „ „
0,2381 „ „ : 13,4 ccm N (748 mm, 13°)
Ber. f.: $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$: Br. = 37,52 %. N = 6,57 %.
Gefunden: Br. = 37,66 %; 37,80 %. N = 6,51 %.

Ein Produkt, das eine Stunde im Vakuum bei 80° getrocknet wurde, enthielt nur noch 34 % Br.

b) *Bromierung in Tetrachloraethan.*

26,6 gr. ($\frac{1}{10}$ Mol) Bis-[benzoylamino]-aethylen (α- oder β-Form) werden möglichst fein pulverisiert in 150 ccm trocke-

nem Tetrachloraethan suspendiert und mit Eis gut gekühlt; es ist namentlich bei Verwendung von α-Form wesentlich, dass das Material gut pulverisiert ist, da kleine Krystallsplitter vom Brom nur schwer angegriffen werden. Ist die Temperatur auf + 5° gesunken, so gibt man aus einem Tropftrichter 16 gr Brom ($^2/_{10}$ Mol), mit Tetrachloraethan verdünnt, in Portionen und bei gutem Sonnenlicht zu. Man schwenkt jedesmal gut um und wartet mit jedem neuen Zusatz bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Auch beachte man, dass die Temperatur nicht über 25° steige. Es wird alles Brom bis auf Spuren ziemlich rasch absorbiert u. nur am Ende ist ein wenig Bromwasserstoff wahrzunehmen, vorausgesetzt, dass alles trocken war. Nach Stehen über Nacht wird der dicke Brei mit wasserfreiem Aether verdünnt, abgesaugt und mit wasserfreiem Aether gewaschen. Doch gelingt es so nicht, das Produkt vom anhaftenden Tetrachloraethan zu befreien; deshalb wird es zweckmässig nochmals in wasserfreiem Aether (150 ccm) zerteilt; nach dreistündigem Stehen ist es gut filtrierbar. Zum Schlusse wird es noch auf Ton verrieben und im Exsikator über Chlorcalcium und Paraffin ausgebreitet. Weisses Pulver mit Stich nach grau. 40 gr = 94 % der Theorie.

c) *Bromierung ohne Lösungsmittel.*

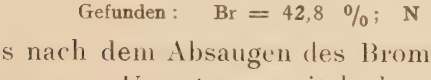
Das Bis-[benzoylamino]-aethylen wird in kleinen Portionen in überschüssiges Brom eingetragen. Es erfolgt jedesmal heftiges Zischen und geringe Steigerung der Temperatur. Man saugt das überschüssige Brom im Exsikator über Lauge ab und erhält eine halbfeste, noch stark rot gefärbte Masse. Das überschüssige Brom haftet sehr fest; durch Lösen in alkoholfreiem Chloroform und in absolutem Benzol, in welchen Lösungsmitteln die überschüssiges Brom enthaltende Substanz noch löslich ist, und durch Wiedereindunsten der Lösungen kann man ein festes Produkt erhalten, das stark gelb gefärbt ist und noch schwach nach Brom riecht. Durch Auskochen mit Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol oder Aether, gelingt es nicht, das anhaftende Brom weiter zu entfernen.

Die Analyse eines so gewonnenen Produktes ergab:

0,2074 gr Substanz: 0,2086 gr Br
0,1061 „ „ : 6,18 ccm N (718 ccm 16°)
Berechnet: Br = 37,52 %; N = 6,57 %
Gefunden: Br = 42,8 %; N = 6,4 %

Das nach dem Absaugen des Broms zurückbleibende Produkt kann zur Umsetzung mit hydroxylhaltigen Körpern gut verwendet werden.

III. Diaethylaether des Bis-[benzoylamino]-glycols.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein durch Eintragen von 5 gr Bis-[benzoylamino]-aethylen in überschüssiges Brom gewonnenes, rohes Dibromid verwendet. Nach Absaugen des überschüssigen Broms wurde die zurückbleibende Masse mit 100 ccm Aethylalkohol verrieben, wobei sich alles löste. Die gelbrot gefärbte Lösung schied beim Eindunsten zunächst weisse, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus, die mit dem Spatel gesammelt und auf Ton getrocknet wurden. Sie waren fast rein und schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 190°—191° unter Zersetzung.

Löslichkeit: In der Hitze l. l. in Aethylalkohol, Benzol und Toluol.

Die Analyse ergab:

I. 3,548 mgr Substanz: 8,770 mgr CO_2 u. 2,06 mgr H_2O;
II. 20,935 „ „ : 51,805 „ „ u. 13,48 „ „
III. 10,200 „ „ : 0,772 ccm N (717 mm, 20°)
Ber. f.: $C_{20}H_{24}O_4N_2$: C = 67,38 %; H = 6,78 %; N = 7,91 %
Gefunden: I. C = 67,41 %; H = 6,49 %
II. C = 67,49 %; H = 7.20 %
III. N = 8,12 %

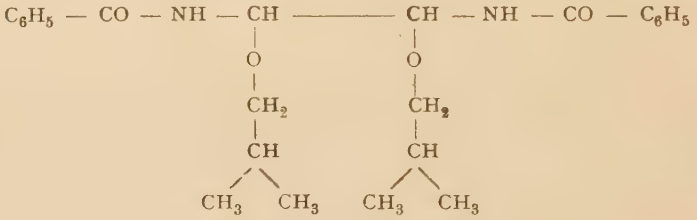
Beim vollständigen Eindunsten der alkoholischen Lösung schied sich die Hauptmenge der Substanz ab. Sie wurde aus viel Toluol umkrystallisiert. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Gefässes eine Art Gallerte. Durch Absaugen wurde ein weisser, in filzigen Nädelchen krystallisierender Körper erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz er bei 219° unter Zersetzung. In der Hitze leicht löslich in Aethylalkohol, schwer löslich in Toluol.

Die Analyse ergab :

I. 20,140 mgr Substanz: 49,685 mgr CO_2 und 12,78 mgr H_2O
II. 0,1849 gr „ 13,90 ccm N (745 mm, 30°)
Br. f.: $C_{20}H_{24}O_4N_2$: C = 67,38 %; H = 6,78 %; N = 7,91 %
Gefunden: I. C = 67,30 %; H = 7,10 %
II. N = 7,95 %

Durch Abdestillieren des Toluols wurde noch eine kleine Menge 190° Körper erhalten.

IV. Diisobutylaether des Bis-[benzoylamino]-glykols.



5 gr. Bis-[benzoylamino]aethylen wurden wie oben bromiert und mit 50 ccm Isobutylalkohol vom Siedepunkt 105° bis 108° verrieben. Nach einigen Minuten begann der neue Körper auszukrystallisieren. Durch Eindunsten wurden im Ganzen 8 gr. Rohprodukt erhalten. Es wurde zunächst aus Toluol und dann aus viel Aethylalkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden sehr kleine filzige, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 214°—215° zu brauner Flüssigkeit.

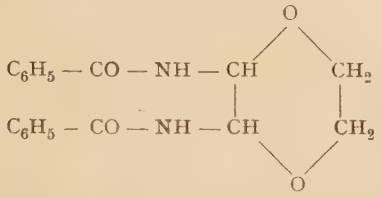
Der Körper ist in der Hitze in Toluol und Aethylalkohol mässig löslich ; in Aceton und Aether ist er fast unlöslich.

Beim Einengen der Toluollösung wurde noch eine Portion einer niedriger und unscharf schmelzenden Substanz erhalten. Es gelang nicht, etwas einheitliches daraus zu isolieren.

Die Analyse des 214° Körpers ergab:

I. 3,508 mgr Substanz: 8,980 mgr CO_2 u. 2,47 mgr H_2O
II. 20,285 „ „ : 51,680 „ „ u. 14,725 „ „
III. 0,1483 gr „ : 9,10 ccm N (740 mm, 20°)
IV. 3,486 mgr „ : 0,210 „ N (726 „ 11°)
Ber. f.: $C_{24}H_{32}O_4N_2$: C = 69,86 %; H = 7,82 %; N = 6,79 %
Gefunden: I. C = 69,81 %; H = 7,87 %
II. C = 69,48 %; H = 8,12 %
III. N = 6,81 %
IV. N = 0,82 %

V. Aethylenaether des Bis-[benzoylamino]glykols. Bis-[benzoylamino]-Dioxan.



2,5 gr Bis-[benzoylamio]-aethylen wurden wie üblich bromiert und mit wenig Aethylenglykol verrieben. Im ersten Moment war die Masse flüssig, doch wurde sie bald glasig und beim Evakuieren im Exsikator nach einiger Zeit krystallin fest. Zur Entfernung des noch anhaftenden Broms wurde mit Chloroform verrieben und abgesaugt. Aus Aceton krystallisierte der Körper in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt: 247°—248° unter Zersetzung.

Löslichkeit: In Aceton und Aethylalkohol mittelmässig löslich in der Hitze; in Aether, Chloroform, Toluol und Benzin schwer löslich.

Die Analyse ergab:

I. 20.580 mgr Substanz: 49,920 mgr CO_2 u. 10,315 mgr H_2O;
II. 4,138 „ „ : 10,035 „ „ u. 2,06 „ „
III. 3,745 „ „ : 0,284 ccm N (725 mm, 12°).

Ber. f.: $C_{18}H_{18}O_4N_2$ C = 66,28 %; H = 5,56 %; N = 8,59 %;
Gefunden: I. C = 66,17 %, H = 5,61 %;
II. C = 66,14 %; H = 5,57 %;
III. N = 8,54 %.

VI. Bis-[benzoylamino]-glykol.

10 gr Bis-[benzoylamio]-aethylendibromid, gewonnen durch Bromierung in Tetrachloraethan, werden mit 50 ccm Aceton und 5 ccm Wasser übergossen und stehen gelassen. Nach einigen Minuten sieht man den neuen Körper ausfallen, während das Dibromid verschwindet. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man noch bis zum Sieden des Acetons. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus viel Alkohol umkrystalli-

siert. Weisse, dünne Lamellen, die bei 169° - 170° unter Zersetzung schmelzen. Mässig löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol.

Die Analyse ergab:

I. 19.08 mgr. Substanz: 44,690 mgr CO_2 u. 10,025 mgr. H_2O;
II. 20,195 „ „ : 47,525 „ „ u. 10,330 „ „
III. 3,073 „ „ : 0,247 ccm N (726 mm, 11,5°).

Ber. f.: $C_{16}H_{16}O_4N_2$: C = 63,98 %; H = 5,37 %; N = 9,33 %;
Gefunden: I. C = 63,88 %; H = 5.87 %;
II. C = 64.18 %; H = 5,72 %;
III. N = 9,09 %.

Der Körper ist in kalter, verdünnter Natronlauge nicht löslich; dagegen ist er in *methylalkoholischem Kali* löslich (in Methylalkohol allein ist er schwer löslich).

Versuch: 0,8 gr lösten sich in 5 ccm Methylalkohol + 1 ccm methylalkoholisches Kali 5 n. Beim Verdünnen mit 15 ccm Wasser und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure kam nichts mehr heraus. Beim Eindunsten wurden weisse, asbestartige Krystallmassen erhalten. Dieselben wurden zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert: weisse, asbestartige Nadeln, Schmelzpunkt: 126°.

Analyse: 3,126 mgr: 7,945 mgr CO_2 u. 1,70 mgr H_2O
3,410 „ : 8,675 „ „ u. 1,73 „ „
Gefunden: 69,34 % C u. 6,08 % H; 69,40 % C u. 5,68 % H.

Derselbe Körper fand sich auch in der aethylalkoholischen Mutterlauge bei der Darstellung des Bis-[benzoylamino]-glykols. Er gab mit Benzoesäure einen Mischschmelzpunkt von 80°, ist also von Benzoesäure verschieden.

Darstellung des Bis-[benzoylamino]-glykols aus Dibromid beim Kochen mit Wasser.

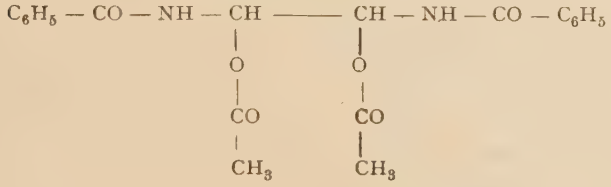
1 gr Dibromid wurde mit 30 ccm destilliertem Wasser eine Stunde gekocht und das nicht gelöste weisse Pulver abfiltriert. 0,2 gr des oben beschriebenen Bis-[benzoylamino]-glykols.

Das stark sauer reagierende Filtrat wurde eingedunstet und dabei Krystalle mit anhaftender öliger Substanz erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde der Körper als Benzoesäure indentifiziert.

Verhalten des Bis-[benzoylamino]-glykols gegen konzentrierte Schwefelsäure.

1 gr Bis-[benzoylamino]-glykol wurde in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure kalt gelöst und nach 24 Stunden auf Eis gegossen; es schieden sich 0,3 gr unverändertes Ausgangsmaterial ab. Beim Eindunsten wurden 0,4 gr Benzoesäure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Wasser rein waren. Das Filtrat wurde mit Barytwasser fast neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert und auf dem Wasserbad eingetrocknet. Der geringe Substanzrest verkohlte.

Diacetat des Bis-[benzoylamino]-glykols.



2 gr Glykol-Körper wurden in 40 ccm Essigsäureanhydrid und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig auf 70° erwärmt; es wurde alles gelöst unter geringer Gelbfärbung. Beim Erkalten krystallisierte ein weisser Körper aus, der nach dem Abfiltrieren mit wenig Anhydrid und nachher mit wenig Aether gewaschen wurde. 1,5 gr. Aus Alkohol umkrystallisiert (1 gr=120 ccm) schmolz er bei 153°-154°.

Analyse: 3,878 mgr Substanz: 8,920 mgr CO_2 u. 1,96 mgr H_2O
2,417 „ „ : 0,158 ccm N (729 mm, 11°.
Ber. f.: $C_{20}H_{20}O_6N_2$: C = 62,53 %; H = 5,24 %; N = 7,30 %;
Gefunden: C = 62,75 %; H = 5,65 %; N = 7,43 %.

Umsetzung des Glykol-Körpers mit Phenylisocyanat.

0,5 gr Glykol-Körper wurden mit 4 ccm Phenylisocyanat im Reagensglas bis zum Sieden erhitzt. Nach zweimaligem Aufkochen war alles gelöst, und die Flüssigkeit war leicht braun gefärbt. Beim Abkühlen krystallisierten 0,6 gr schöne, weisse Nadeln. Nach dem Waschen mit Benzol wurden sie zweimal aus 60 ccm Aethylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt: 193°-194°.

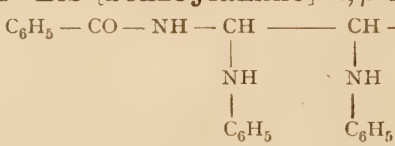
Analyse: I. 21.700 mgr Substanz: 55,320 mgr CO_2 u. 10,140 mgr H_2O;
II. 3,262 „ „ : 8,325 „ „ u. 1,45 „ „
III. 2,632 „ „ : 0,253 ccm N (724 mm, 17°).

Ber. f.: $C_{30}H_{26}O_6N_4$: C = 66,9 %; H = 4,8 %; N = 10,4 %;
„ „ $C_{30}H_{24}O_5N_4$: C = 69,2 %; H = 4,6 %; N = 10,8 %;

Gefunden: I. C = 69,53%; H = 5,22%;
II. C = 69,60%; H = 4,97%;
III. N = 10,57 %.

Die Analyse entspricht also der wasserwärmeren Formel: $C_{30}H_{24}O_5N_4$.

VII. Bis-[benzoylamino]-α, β-Dianilido-aethan.



5,2 gr Bis-[benzoylamino]-aethylen werden in 50 ccm Tetrachloraethan mit 3,2 gr Brom, wie oben beschrieben, bromiert. Dann gibt man zu der gut gekühlten Suspension des Dibromids in kleinen Portionen Anilin zu bis ein Ueberschuss vorhanden ist (theoretisch 3,8 gr). Man rührt nach jedem Zusatz gut durch und sorgt, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Nach einigem Stehen wird der dicke, schleimige Brei mit Aether verdünnt und abgesaugt. Das zurückbleibende, schwach gefärbte Reaktionsprodukt schmilzt nach zweimaligem Auskochen mit Alkohol bei 209°. Da es in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich bis unlöslich ist, wird es aus einer Mischung von 3 Teilen Anilin und 1 Teil Xylol umkrystallisiert. Nach Waschen mit Aether, erhält man den Körper als weisses, mikrokrystallines Pulver vom Schmelzpunkt 211°—212°.

Eine Probe wurde nochmals aus viel Amylalkohol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt änderte sich nicht mehr.

Analyse: 4,038 mgr Substanz: 11,180 mgr CO_2 u 2,22 mgr H_2O;
2,739 „ „ 0,307 ccm N (730 mm, 20,5°).

Ber. f.: $C_{28}H_{26}O_2N_4$: C = 74,63 %; H = 5,82 %; N = 12,44 %;

Gefunden: C = 74,68 %; H = 6,08 %.
N = 12,25 %.

VIII. Bis-[benzoylamino]-aethylendibromid und Natronlauge.

5 gr α-Bis-[benzoylamino]-aethylen wurden durch Eintragen in überschüssiges Brom bromiert. Das nach Absaugen

des Broms zurückgebliebene Produkt wurde mit etwa 50 ccm 20%iger Natronlauge verrieben. Nach einigem Stehen blieb ein weisser, fester Körper zurück, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. Er gab einen Glührückstand; er wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei er sich aber nicht löste; doch war der Glührückstand durch diese Behandlung kleiner geworden. Der Körper war in Alkohol nicht löslich und wurde nicht weiter untersucht.

Dagegen ergab das alkalische Filtrat desselben nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuren mit konzentrierter Salzsäure eine geringe Fällung, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurden lange, zu Büscheln vereinigte Spiesse erhalten, die aber noch gefärbt waren. Sie wurden deshalb durch Sublimation gereinigt. Der Körper schmolz dann bei 120°. Mit Benzoesäure ergab er einen Mischschmelzpunkt von 102°—103°. Er erwies sich als stickstoff- und halogenhaltig.

Die Analyse ergab:

I. 21,600 mgr Substanz: 17,515 mgr CO_2 u. 3,020 mgr H_2O;
II. 21,435 „ „ : 17,280 „ „ u. 3,035 „ „
III. 12,695 „ „ : 0,55 ccm N (715 mm, 16°);
IV. 19,970 „ „ : 33,825 mgr AgBr

Daraus berechnet sich:

C = 22,11 %; 21,98 %. H = 1.56 %; 1,58 %. N = 4,72 %. Br = 72,02 %.

Der Körper enthält keinen Sauerstoff, da die Prozentzahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Brom zusammen addiert 100,55 ergeben. Aus diesen Zahlen berechnet sich die merkwürdige Summenformel: $C_{11}H_9N_2Br_5$.

IX. Bis-[benzoylamino]-aethylendibromid und Pyridin.

2 gr reines Dibromid aus Chloroform wurden mit 25 ccm trockenem Pyridin übergossen. Unter Erwärmung löste sich fast alles bis auf einige zusammengeballte Partikeln. Die gelbe Flüssigkeit wurde nun sofort abdekantiert. Beim Reiben mit einem Glasstab und Stehen in der Kälte krystallisierte ein weisser Körper aus. Er wurde abgesaugt, mit wenig Pyridin und nachher mit wasserfreiem Aether gewaschen und im Exsikator unter häufigem Umschaufeln getrocknet. 1,5 gr. Schmelzpunkt: Bei 140° Gelbfärbung, bei

143°—145° Schmelzen ohne Zersetzung. Der Körper war in Wasser und wässerigem Pyridin in der Kälte leicht löslich. Mit konzentrierter Natronlauge Geruch nach Pyridin.

Die Analyse ergab:

I. 0,1843 gr. Substanz: 0,1077 gr AgBr
II. 0,2040 „ „ : 0,1193 „ „
III. 0,2410 „ „ : 21,5 ccm N (742 mm, 16°)
IV. 0,2400 „ „ : 20,9 „ N (743 „ 13°)

Ber. f.: Dibromid + 2 Pyridin: Br = 27,37 %; N = 9,59 %
„ „: „ + 3 „ Br = 24,11 %; N = 10,57 %
Gefunden: Br = 24,87 %; 24,89 %; N = 10,09 %
N = 10,01 %

Die Analyse weist also auf eine Verbindung von einem Molekül Dibromid mit drei Molekülen Pyridin hin.

Das Pyridin-Filtrat gab mit viel wasserfreiem Aether eine ölige Fällung; sie wurde mit wenig Pyridin gekocht und beim Fällen mit Wasser wurde der unten beschriebene Acetylenkörper erhalten.

X. Bis-[benzoylamino]-acetylen.

$C_6H_5 - CO - NH - C \equiv C - NH - CO - C_6H_5$

5 gr Bis-[benzoylamino]-aethylendibromid (Bromiert in Chloroform oder Tetrachloraethan) werden mit 100 ccm trockenem, über Kali destilliertem Pyridin übergossen, wobei man die oben beschriebenen Erscheinungen beobachtet. Man erhitzt dann auf freier Flamme rasch bis zum Aufsieden des Pyridins. Die Flüssigkeit färbt sich mehr oder weniger intensiv braun und gleichzeitig geht das Dibromid in Lösung. Hierauf kühlt man sofort mit kaltem Wasser wieder ab; denn lässt man die Lösung heiss stehen, so vertieft sich die Farbe zusehends bis zur Undurchsichtigkeit. Die Pyridinlösung wird nun im Vakumexsikator über konzentrierter Schwefelsäure auf ein Drittel ihres Volumens eingedunstet und dann so lange mit Wasser versetzt, bis eine starke Trübung bestehen bleibt. Beim längern Stehen krystallisieren dann mehr oder weniger stark braun gefärbte feine Nädelchen aus. Die Ausbeute ist schwankend; sie betrug im günstigsten Falle 35 % der Theorie.

Versucht man mit weniger Pyridin auszukommen, so erhält man bei der Aufarbeitung nur schmierige Produkte,

die nur zum kleinen Teil in Natronlauge löslich sind. Auch wenn man versucht aus den wässerigen Pyridinlösungen durch Einengen oder Eindunsten noch weiteres Material zu gewinnen, so erhält man nur Schmieren. Es wurde auch versucht durch längeres Erwärmen des Dibromids mit Pyridin auf dem Wasserbade eine bessere Ausbeute zu erzielen. Der Acetylenkörper wurde in schlechter Ausbeute erhalten. Auch das Verdünnen des Pyridins mit absolutem Toluol nützte nichts.

Zur *Reinigung* krystallisiert man aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Sollte aus irgend einem Grunde die Substanz beim Fällen der Pyridinlösung mit Wasser ölig herauskommen, so nimmt man mit 15 prozentiger Natronlauge auf, filtriert und fällt mit Salzsäure wieder aus.

Schmelzpunkt: Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Chloroform schmilzt der Körper bei 184°-185° zu einer gelblichen Flüssigkeit. Er krystallisiert aus Alkohol in weissen, glänzenden, zu Drusen vereinigten Nadeln. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial ergab eine bedeutende Depression.

Löslichkeit: Kalt leicht löslich in Pyridin, wässeriger Natronlauge, Sodalösung, konzentriertem Ammoniak und alkoholischem Kali (vergl. unten); leicht löslich in siedendem Alkohol und Aceton, mittel- bis schwer löslich in siedendem Benzol, Chloroform und Aether.

Analyse:

I. 3,679 mgr : 9,805 mgr CO_2 u. 1,61 mgr H_2O
II. 3,758 „ : 10,020 „ CO_2 u. 1,56 „ H_2O
III. 3,498 „ : 9,340 „ CO_2 u. 1,50 „ H_2O
IV. 2,551 „ : 0,248 ccm N (730 mm, 21°)
V. 0,2522 gr : 23,6 „ N (748 mm. 17°)

Ber. f.: $C_{16}H_{12}O_2N_2$: C = 72,76 %; H = 4,58 %; N = 10,61 %
Gefunden: I. C = 72·71 %; H = 4,89 %;
II. C = 72,74 %; H = 4.64 %;
III. C = 72,84 %; H = 4,79 %;
IV. N = 10,58 %
V. N = 10,63 %

XI. Prüfung des Bis-[benzoylamino]-acetylens auf ungesättigten Charakter.

a) *Verhalten gegen Kaliumpermanganat.*

Es wurde zunächst nach Baeyer mit *sodaalkalischem* Permanganat geprüft und folgende Körper verglichen:

1. Bis-[benzoylamino]-acetylen,
2. » » -aethylen,
3. Oxäthylaether vom Schmelzpunkt 190°,
4. Isobutylaether.
5. Blinder Versuch.

Je 0,04 gr Substanz wurden in je 5 ccm reinem Aceton (uber $KMnO_4$ und Pottasche destilliert) gelöst und je 2 Tropfen zehnprozentige Sodalösung hinzugefügt. N° 4) löste sich nur wenig, die übrigen vollständig. Dann wurden zu jeder Lösung 10 Tropfen einer kalt gesättigten acetonischen Permanganatlösung hinzugegeben. Die Lösungen 1) und 2) entfärben sich rasch; es wurden nochmals überall 3 Tropfen Sodalösung und 15 Tropfen Permanganatlösung hinzugegeben. Lösungen 1) und 2) entfärbten sich wieder prompt und zwar 1) schneller als 2). Die anderen Lösungen waren nach 10 Minuten nicht verändert.

Zum *genauen Vergleich zwischen Acetylen- und Aethylenkörper* wurden je 0,05 gr in 5 ccm reinem Aceton gelöst und zu jeder Lösung 3 Tropfen Sodalösung zugegeben. Hierauf wurden gleichzeitig beide Lösungen mit je 10 Tropfen obiger Permanganatlösung versetzt. Der Acetylenkörper entfärbte das Permanganat momentan, der Aethylenkörper veränderte sich erst nach Zugabe weiterer 3 Tropfen Sodalösung. Ein weiterer Zusatz von je 10 Tropfen Permanganatlösung zeigte diesen Unterschied noch deutlicher; der Acetylenkörper entfärbte sofort vollständig, der Aethylenkörper erst nach ein bis zwei Minuten vollständig.

Auch bei der *Prüfung in neutraler Lösung* wurde ein grosser Unterschied festgestellt. Zu diesem Zwecke wurden die Lösungen des Acetylen- und Aethylenkörpers (je 0,05 gr) in Aceton mit Magnesiumsulfat versetzt, und je 10 Tropfen obiger Permanganatlösung hinzugefügt. Die Lösung des Aethylenkörpers wurde auch bei längerem Stehen nicht vollständig entfärbt.

Der Vollständigkeit halber wurden die oben angeführten Körper auch in *saurer Lösung* verglichen. Je 0,04 gr Substanz wurden in 5 ccm Eisessig heiss gelöst und mit 5 ccm destilliertem Wasser wieder ausgefällt. Dann wurden in jedes Reagensglas je 10 Tropfen einer konzentrierten, wässerigen und mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung zugegeben. Die Lösungen 1) und 2) wurden prompt entfärbt, 3), 4) und 5) zeigten erst nach 10 Minuten Aenderungen der Farbe.

Quantitativer Versuch mit Permanganat.

0,65 gr Acetylenkörper $\frac{1}{400}$ Mol wurden in 50 ccm reinem Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 0,8 gr Permanganat in 50 ccm destilliertem Wasser + 10 ccm zehnprozentiger Sodalösung titriert. Von dieser Lösung (60 ccm) wurden 46 ccm verbraucht bis die rote Farbe bestehen blieb. Nachträglich wurden noch 10 ccm Aceton zugegeben, um eventuell ausgefallenen Acetylenkörper wieder zu lösen.

60 ccm Lösung = 0,8 gr Permanganat geben in alkalischer Lösung 0,12 gr O; 46 ccm Lösung entsprechen dann 0,09 gr O. Dies entspricht ungefähr einer Aufnahme von 2 Atomen pro Molekül Acetylenkörper (theoretisch 0,08 gr).

Nach einer Stunde war der geringe Permanganatüberschuss verbraucht. Es wurde nun vom Braunstein abfiltriert und dieser mit Aceton ausgekocht. Die vereinigten Lösungen wurden eingedunstet; es blieb eine wässerige, schwach alkalisch reagierende Lösung zurück, die mit verdünnter Salzsäure angesäuert wenig eines amorphen, klebrigen, braungefärbten Produktes ausschied. Es wurde davon abdekantiert. Das zurückbleibende Produkt (schätzungsweise 0,1 gr) krystallisierte weder beim Verreiben mit Alkohol oder Cloroform, noch war es in Natronlauge löslich.

Die abdekantierte Flüssigkeit gab beim Eindunsten einen gelb gefärbten, krümelige Massen mit öligen Einschlüssen bildenden Körper und Kochsalz. Nach Abpressen auf Ton wog er 0,4 gr. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert schmolz er bei 80° – 85°. Er war bis auf Spuren in verdünnter Natronlauge löslich. Das nach dem Ansäuern erhaltene Produkt schmolz bei 118°—120°; es war sublimierbar, doch

wurde dadurch keine Verbesserung des Schmelzpunktes erreicht. Die Mischprobe mit Benzoesäure schmolz bei 118°—121°. Also lag Benzoesäure vor.

b) Verhalten gegen Brom.

1,3 gr Bis—[benzoylamino]—acetylen wurden in 50 ccm reinem Chloroform gelöst und bei 30° 0,8 gr Brom hinzugegeben; die Temperatur stieg auf 31°. Das Brom wurde prompt bis auf ein Zehntel verbraucht. Da beim Stehen über Nacht nichts auskrystallisierte, wurde im Exsikator eingedunstet. Aber erst beim Fällen mit absolutem Aether wurde ein halbfestes, etwas gefärbtes Produkt erhalten, das sich aus hydroxylfreien Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren liess. Beim Verreiben mit Alkohol löste sich ein Teil und zurück blieb ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 200° (unscharf), das sich als halogenfrei erwies.

Die Chloroform-Aether Mischung wurde unter Zusatz von Alkohol eingedunstet und ein weisser, noch halogenhaltiger Körper erhalten, der nach Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 164°—165° unter Zersetzung schmolz. Er war auch dann noch halogenhaltig. Von diesem Körper fand sich auch noch im alkoholischen Filtrat des 200° Körpers. Wegen Mangel an Material konnten die Körper nicht analysiert werden.

XII. Versuch einer Hydrierung mit Natrium und Alkohol.

1,3 gr Acetylenkörper wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der kochenden Lösung 4 gr Natrium (theoretisch 0,23 gr für 2 H) nach und nach zugegeben. Der Versuch dauerte eine Stunde. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuren mit verdünnter Salzsäure wurden 1,2 gr Acetylenkörper zurückerhalten.

XIII. Versuch mit Diazomethan.

0,5 gr Acetylenkörper wurden in 150 ccm warmem Benzol gelöst und bei 30° mit einer konzentrierten Lösung von Diazomethan in Benzol versetzt. Nach Stehen über Nacht war ein Teil des Acetylenkörpers unverändert auskrystallisiert; der Rest wurde beim Eindampfen zurückerhalten.

1 gr Acetylenkörper wurde fein pulverisiert mit einer Lösung von Diazomethan in Aether über Nacht stehen gelassen. Es hatte keine Einwirkung stattgefunden. Deshalb wurde eine halbe Stunde auf 30° erwärmt. Eine dabei beobachtete geringe Gasentwicklung dürfte auf das Entweichen von Diazomethan aus der kalt gesättigten Lösung zurückzuführen sein. Der Acetylenkörper wurde unverändert zurückerhalten.

XIV. Anlagerung von Wasser an das Bis-[benzoylamino]-acetylen. Hippuryl-benzamid.

$C_6H_5 — CO — NH — CH_2 — CO — NH - CO — C_6H_5$

2 gr Bis-[benzoylamino]-acetylen wurden fein pulverisiert in 20 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und verrieben bis alles gelöst war. Die Lösung wurde 72 Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Es schied sich ein weisses *Produkt A* in Flocken ab, das abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet 1,2 gr wog. Die schwefelsaure Lösung gab beim Eindunsten eine Portion *Krystalle B*.

A. Die 1.2 gr Substanz wurden aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann unscharf bei 180°—184°. Da Vorversuche ergeben hatten, dass sich der Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisieren nicht verbessern lässt, wurde die Substanz nochmals in 3 ccm Schwefelsäure gelöst und nach 24 stündigem Stehen auf Eis gegossen. Das erhaltene weisse Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 185°—186°. Weisse Nädelchen, in verdünnter Natronlauge löslich und mit Säure wieder unverändert fällbar.

Die Mischprobe mit:

Acetylenkörper	Smp 184°—185°	schmolz bei	156°
Hippursäure	» 187°	»	» 164°
Hippursäureamid [1])	» 183°	»	» 163°.

Also war der neue Körper von diesen 3 Substanzen verschieden.

Analyse; 3,861 mgr: 9,660 mgr CO_2 u. 1,32 mgr H_2O
2,451 mgr: 0,210 ccm N (732 mm, 12°)
Ber. f.: $C_{16}H_{14}O_3N_2$: C = 68,10 %; H = 5,0 %; N = 9,93 %.
Gefunden: C = 68,25 %; H = 5,27 %; N = 9,75 %.

[1]) Dargestellt nach J. pr. **82**, 61 (1910).

Analyse und Eigenschaften des neuen Körpers vom Schmelzpunkt 185°—186° weisen auf *Hippurylbenzamid*. Nun ist der Schmelzpunkt gegenüber dem in der Literatur für Hippurylbenzamid angegebenen zu hoch. Nach Titherley [1]) schmilzt nämlich das aus Natriumbenzamid und Hippursäureester dargestellte Hippurylbenzamid bei 179°. Deshalb wurde der Körper auch nach dieser Methode dargestellt. Die Ausbeuten waren ganz gering, obwohl die Schmelze sehr vorsichtig vorgenommen wurde. Es wurde in der Hauptsache neben unverändertem Ester, Hippursäure erhalten. Uebrigens weist schon Thiterley auf die Schwierigkeiten der Reaktion hin. Das so erhaltene Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184°—185°, also nur einen Grad tiefer als das durch Anlagerung von Wasser an Bis-[benzoylamino]acetylen erhaltene Produkt. *Die beiden so auf verschiedene Weise erhaltenen Präparate ergaben bei der Mischprobe keine Depression.* Zur Sicherheit wurde das nach Titherley's Angaben erhaltene Produkt ebenfalls analysiert.

Die Analyse ergab:

3,045 mgr: 7,610 mgr CO_2 u. 1,51 mgr H_2O

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O_3N_2$; C = 68,10%; H = 5,0 %.

Gefunden: C = 68,18%; H = 5.54%.

B. Die durch Eindunsten gewonnenen Krystalle B (vergl. oben) wurden in heissem Wasser gelöst und in einer Schale zum Krystallisieren gebracht. Es schieden sich beim Eindunsten zwei deutlich unterscheidbare Körper ab:

1. grössere Krystallindividuen, kurze, derbe Säulen; dieselben wurden mit der Pinzette herausgelesen und schmolzen bei 186°; mit *Hippursäure* ergaben sie bei der Mischprobe keine Depression;

2. kleine Schüppchen: Schmelzpunkt 118°. Sie wurden nochmals aus Wasser umkrystallisiert und gaben mit *Benzoesäure* keine Depression.

XV. Verseifung des Bis-[benzoylamino]-acetylens mit verdünnter Salzsäure.

1 gr Acetylenkörper wurde mit 50 ccm fünfzehnprozentiger Salzsäure eine Stunde gekocht; dabei ging alles in

[1]) Soc. **81**, 1532 (1902).

Lösung. Die Lösung wurde eingedunstet und die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser verrieben, wobei sich ein kleiner Teil löste (Lösung A). Das Zurückgebliebene, 0,95 gr, wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich zwei Körper ab: 1. Am Boden kleine Nädelchen; 2. darüber und durch das ganze Gefäss ziehend grosse, spiessige Krystalle. Diese wurden mit des Pinzette herausgenommen und mit Hippursäure verglichen. Die Mischprobe schmolz bei 186°—187°. (Hippursäure daneben bei 187°.)

Die am Boden sitzenden kleinen Krystalle wurden durch Sublimation gereinigt und zeigten den Schmelzpunkt 119°. Die Mischprobe mit Benzoesäure schmolz bei 119°—121°.

Die Lösung A enthielt Ammoniumchlorid neben ganz wenig organischer Substanz.

XVI. Versuche zur Salzbildung.

a) Das Bis-[Benzoylamino]-acetylen ist in mittelstarker *Natronlauge* in der Kälte löslich und wird durch Säuren wieder *unverändert* ausgefällt. Der Mischschmelzpunkt eines noch nie mit Alkali behandelten Präparates mit einem wieder gefällten zeigte keine Depression.

b) *Silbernitratverbindung.*

0,65 gr (1 Mol) Acetylenkörper wurden in 15 ccm Aceton gelöst, und die Lösung mit 4 ccm Wasser verdünnt. Hierauf wurden 0,6 gr (2 Mol) Silbernitrat gelöst in 4 ccm Aceton + 1 ccm Wasser hinzugegeben. Nach kurzem Stehen krystallisierten kleine, gelblich gefärbte Nadeln aus, die nach einer halben Stunde abgesaugt und mit einem Acetonwassergemisch (3 : 1) gewaschen wurden. Dann wurde über Chlorcalcium im Vakuumexsikator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,7 gr. Schmelzpunkt: 140° Bräunung, 167° starke Sinterung, 171° Zersetzung.

Analyse: 0,1956 gr Substanz gaben 0,0303 gr. Ag
0.2138 „ „ „ 0,0329 „ „
0,2098 „ „ „ 18,4 ccm N (735 mm, 13°)

Berechnet für: $2\,C_{16}H_{12}O_2N_2 + AgNO^3 = C_{32}H_{24}O_7N_5Ag$:
Ag = 15,45 % N = 10,03 %.

Gefunden: Ag. = 15,49 %; 15,38 %; N = 9,97 %.

Nachweis von Nitrat mit Diphenylaminschwefelsäure: Die Substanz wurde mit dem angewärmten Reagens übergossen, wobei starke Blaufärbung eintrat; oder die Substanz wurde mit wenig konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und dann das Reagens zugegeben. In der Kälte scheint die Substanz gegen konzentrierte Schwefelsäure beständig zu sein.

c) *Kaliumsalz:*

1 gr Acetylenkörper wurde in 10 ccm verdünntem methyl-alkoholischem Kali (10 ccm = 0,5 gr) gelöst und diese Lösung noch mit 5 ccm Methylalkohol verdünnt. Durch Fällen mit viel wasserfreiem Aether wurde ein gallertiges Produkt erhalten, das sich aber gut filtrieren liess und das auf Ton getrocknet anscheinend beständig war. Es wurden so 0,1 gr eines gelben, amorphen Körpers erhalten. Alkoholisches Kali derselben Konzentration wurde zum Vergleich ebenfalls mit viel Aether verdünnt, und nur eine leichte Trübung beobachtet.

Analyse: 0,1185 gaben 0,0509 gr K_2SO_4.
Berechnet für ein Mono-Kaliumsalz: K = 19,9 %;
„ „ „ Di-Kaliumsalz: K = 22,97 %.
Gefunden: K = 19.3 %.

Der erhaltene Wert für K liegt näher bei dem für ein Di-Kaliumsalz geforderten.

d) *Piperidinsalz:*

0,5 gr Acetylenkörper wurden in einer kleinen, gewogenen Schale in einigen Kubikzentimetern überschüssigem Piperidin kalt gelöst und das Piperidin in einem Exsikator über konzentrierter Schwefelsäure stark abgedunstet. Nach 24 Stunden war bereits die Hauptmenge des Piperidins weg. Die Schale wurde so lange über Schwefelsäure gelassen, bis zwei Wägungen mit drei Tagen Zwischenzeit keine Differenz mehr ergaben. Natürlich wurde das zurückbleibende Oel immer wieder durchgerührt. Es wurden so 0,325 gr Piperidin zurückgehalten. Für ein Di-Piperidinsalz berechnet sich 0,34 gr Piperidin. Das zurückgebliebene dicke Oel wurde mit Aceton, Alkohol und Chloroform verrieben, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Beim Behandeln mit verdünnter Säure wurde der Acetylenkörper zurückerhalten.

e) *Versuche mit Triaethylamin und Ammoniak.*

Der Acetylenkörper war in Triaethylamin nur bei Zusatz von absolutem Alkohol löslich. (Gegensatz zu Piperidin.) Nach Eindunsten war keine Gewichtszunahme zu konstatieren.

Ebenso löste sich der Körper nur in viel konzentriertem Ammoniak bei Alkoholzusatz und wurde nach dem Abdunsten unverändert zurückerhalten.

XVII. Versuch mit Dimethylsulfat.

0,65 gr Bis-[benzoylamino]-acetylen wurden in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und 1,3 gr (Ueberschuss) Dymethylsulfat auf einmal dazugegeben. Es wurde keine Erwärmung beobachtet. Unter häufigem Umschütteln wurde vier Stunden in der Kälte stehen gelassen; das Dimethylsulfat schien nicht verbraucht zu werden. Deshalb wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; dabei löste sich unter geringer Färbung ein Teil des Dimethylsulfats. Durch Zusatz von wenig Alkohol wurde alles gelöst. Beim Ansäuern wurde der Acetylenkörper unverändert zurückerhalten.

XVIII. Jodmethylat.

0,5 gr Bis-[benzoylamino]-acetylen wurden mit 2 gr Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr während drei Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten war das Jodmethyl mit schönen Nadeln durchsetzt, die nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Aether 0,8 gr wogen. Sie wurden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, gelblich gefärbte Nadeln, die bei 194° unter Zersetzung schmolzen.

Analyse: 0,1936 gr gaben 0.1087 gr AgJ
Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2 + JCH_3$: J = 31,25 %.
Gefunden: J = 30,35 %.

XIX. Versuch, das Bis-[benzoylamino]-acetylen mit alkoholischem Kali zu verseifen.

1,3 gr Acetylenkörper wurden in 30 ccm methylalkoholischem Kali = 0,5 gr KOH gelöst und zunächst 24 Stunden kalt stehen gelassen. Da beim Ansäuern einer Probe nur Aus-

gangsmaterial zurückerhalten wurde, wurde der Alkohol langsam abdestilliert. Als die Lösung etwa auf die Hälfte eingeengt war, begann der übergehende Alkohol vorgelegtes Lakmuspapier deutlich blau zu färben, was auf Abspaltung von Ammoniak oder eines andern Amines schliessen lässt. Die in $1^1/_2$ Stunden auf 8 ccm eingeengte Lösung wurde mit 30 ccm destilliertem Wasser verdünnt und in einem Kölbchen, das mit einem gebogenen Ableitungsrohr versehen war, zum Sieden erhitzt und langsam eingedampft. Das Rohr war mit einer Volhardt'schen Vorlage verbunden, die mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure beschickt war. Nachdem die alkalische Lösung in einer Stunde auf ein kleines Volumen eingeengt war, wurde die vorgelegte Salzsäure zurücktitriert; sie verbrauchte 47 ccm $\frac{n}{10}$ Sodalösung. Eine wesentliche Menge einer flüchtigen Base war also nicht übergegangen.

Aus der eingedampften Lösung, die schwach rot gefärbt war, wurden beim Ansäuern 1,2 gr Acetylenkörper zurückerhalten. Das Filtrat ergab beim Eindunsten neben Kaliumchlorid nur unbedeutende Mengen organischer Substanz.

Zusammenstellung der Resultate.

Neu dargestellt und beschrieben wurden folgende Verbindungen:

1. Dibromid des Bis-[benzoylamino]-aethylens.
2. Diaethylaether des Bis-[benzoylamino]-glykols (2 Isomere).
3. Disobutylaether d. „ „ „
4. Aethylenaether des „ „ „
5. Bis-[benzoylamino]-glykol.

   Derivate: a) Diazetat.
   b) Diurethan.
6. Bis-[benzoylamino]-α, β-Dianilido-aethan.
7. Verbindung vom Smp. 120° aus dem Dibromid und Natronlauge.
8. Additionsverbindung aus dem Dibromid und Pyridin.
9. Bis-[benzoylamino]-acetylen.

   Derivate: a) Silbernitratdoppelsalz.
   b) Kaliumsalz.
   c) Piperidinsalz.
   d) Hyppurylbenzamid durch Anlagerung von Wasser.
   e) Jodmethylat.

Zur Aufklärung der Konstitution des Bis-[benzoylamino]-acetylens wurde sein Verhalten bei folgenden Reaktionen und gegen folgende Reagentien untersucht:

a) Oxydation mit Kaliumpermanganat.
b) Anlagerung von Brom.
c) Natrium und Alkohol.
d) Diazomethan.
e) Konzentrierte Schwefelsäure.
f) Verdünnte Salzsäure.
g) Verschiedene Basen zwecks Salzbilduug.
h) Dimethylsulfat.
k) Alkoholisches und wässeriges Kali.

VITA

von *Roger Ratti* von Meina (Italien).

Am 19. Oktober 1897 wurde ich zu Kienzheim (Elsass) als Sohn des Kaufmanns Jean Ratti und dessen Frau Jeanne geb. Pouder geboren. Nach der Uebersiedelung meiner Eltern nach Gebweiler (Elsass) besuchte ich zunächst das dortige Gymnasium und trat dann 1910 in die neu gegründete Realabteilung über, wo ich 1913 die Schlussprüfung dieser Anstalt bestand. Darauf besuchte ich noch während einem Jahr die Obere Realschule in Colmar und siedelte dann im Januar 1915 infolge des Krieges nach Basel über. Hier besuchte ich die obere Realschule. Im Herbst 1916 erhielt ich dort das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich im Wintersemester 1916/17 an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Zuerst arbeitete ich in der Abteilung für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und von November 1918 an in der Abteilung für organische Chemie bei Herrn Professor Dr. H. Rupe. Im Herbst 1918 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische, und im Winter 1919 das organische Vorexamen.

Mit der vorliegenden Arbeit war ich seit dem Wintersemester 1921/22 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli beschäftigt. Sie fand Ende April 1923 ihren Abschluss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren und Dozenten: Bassalik, A. L. Bernoulli, Faust, Fichter, A. Hagenbach, Joel, Kreis, Nef, Preiswerk, Rintelen, Ruggli, Rupe, Schmidt, Senn, Veillon, Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für Ihre Bemühungen bestens gedankt.